

谈“熵”论“能”

陈良坦*, 张来英

(厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要:从教学角度比较熵与能的区别与联系. 探讨了可以用有序能(功能)来作为运动转化能力的量度,也可以用无序能(熵能)来表示运动转化能力退化的程度;强调了熵在物理化学教学中的重要性. 如混合熵与稀溶液的依数性的关系,熵与反应的热力学趋势及动力学速率的关系等;以太阳的负熵流对地球生物体的重要性为例,探讨了如何进行理论联系实际的课堂教学.

关键词:物理化学;熵;能

中图分类号:G 642

文献标志码:B

文章编号:0438-0479(2011)S-0026-02

虽然能与熵同属热力学中最重要的核心函数,但能感性易懂,熵抽象晦涩. 因此,在目前的物理化学教学中,对能的解释往往是重彩浓墨,而对熵的介绍则常常是轻描淡写. 如何才能做到既不厚此薄比,又能让学生认识到熵内涵的重要意义呢? 笔者想就此问题,谈谈自己的一些认识.

1 熵增加=能贬值

热力学第一定律的核心问题是孤立体系的能量守恒. 它主要解决变化过程中的总能量效应,但它无法区别出不同能量形式质的优劣. 可见,总能量的增减无法预示过程进行的方向,这已为历史经验所证实;而热力学第二定律则为解决这个问题引入了熵,即利用孤立体系的熵变是否增加来判断实际过程的方向. 但随着熵概念的日益拓展(如生物体的负熵流,信息科学的负熵等)和其内涵的不断深化,熵正在人类的社會实践中发挥着越来越重要的作用. 它不但指明了能量转化的方向,更重要的是它从本质上反映了能量的有序与无序的差别,从而使得人们能从正(有序)反(无序)两个方面来度量运动的转化程度,即有序能(功能)是运动转化能力的量度,而无序能(熵能)是运动转化能力退化的量度. 如此看来,熵的增加,就意味着能量的贬值. 为了说明这个问题,不妨看下面例子^[1]:

有工作于同低温热源 T_0 的两个卡诺热机,其中,

热机 I 工作的高温热源为 T ,热机 II 工作的高温热源为 T' ,如果两热机从各自的高温热源吸热相同(设为 Q),且 $T > T'$,则根据卡诺定理有

$$-W_I = Q(1 - \frac{T_0}{T}) > -W_{II} = Q(1 - \frac{T_0}{T'}),$$

假如热机 II 从热源 T' 所吸收的热是先由热源 T 经由一导热棒直接传导的,则热从热源 T 传导到热源 T' 的不可逆过程中,其功能的减少为

$$-W_I - (-W_{II}) = Q(\frac{T_0}{T} - \frac{T_0}{T'}) > 0,$$

而不可逆传热过程的熵增加为

$$\Delta S = Q(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}),$$

或

$$T_0 \Delta S = Q(\frac{T_0}{T'} - \frac{T_0}{T}) = -W_I - (-W_{II}).$$

由此可见,功能的减少等于熵能($T_0 \Delta S$)的增加,即熵可作为不可用能的量度. 换言之,熵增加等于能贬值.

2 补充能? 减少熵?

熵增加导致了能量的贬值. 那么,如果往一体系中补充能量,能否起到减少熵的作用呢? 这个问题在开放体系中尤其重要.

众所周知,人类赖以生存的地球是一个大的开放体系,它不断地与外界交换着物质和能量. 地球吸收太阳的热辐射能(吸热增熵),然后,又几乎全部把这些能量辐射到太空去(放热排熵),收支相抵,地球的能量基本维持平衡. 但仅有能量平衡是不够的,因为地球上的一切生命过程和活动均是耗散过程,也是熵增加的过程.

收稿日期:2011-05-20

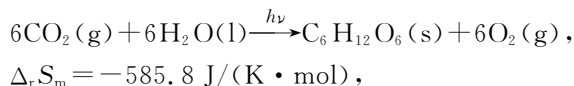
基金项目:国家基础科学人才培养基金项目(J1030415)

* 通信作者:cwh@xmu.edu.cn

程,因此,单靠热辐射并不能维持地球的熵平衡.而为了维持地球的总熵的收支平衡,还必须从外界(太阳)获得负熵.地球从太阳获得的负熵流为^[2]

$$\Delta S = Q \left(\frac{1}{T_{\text{太阳}}} - \frac{1}{T_{\text{太空}}} \right) < 0 \quad (T_{\text{太阳}} \gg T_{\text{太空}}),$$

正是地球获得的总负熵流中,部分被绿色植物利用于光合作用



并直接或间接地提供给人类食物,如葡萄糖和蛋白质.生物体从这些所摄入的食物中,同时得到了能和负熵流.对生物体而言,如果无法吸收足够的负熵流,以抵消生命过程中由于功能耗散所产生的正熵,则熵便会不断增加.熵的增加必然使生物体体温增加,最后,当熵达极大时,体系便达热平衡.对于生物体而言,热平衡就意味着死亡.

可见,生命需要能量,但仅摄入能量是不够的,因为生命过程需要恒定的温度(体温和环境温度).而恒定的温度只能通过吸收负熵流来维持,可见汲取负熵流对于生命是何等重要!这或许就是薛定谔的名言“生命赖负熵为生”的奥秘.

3 熵与能——孰重孰轻?

熵与能的地位,谁高谁低?回答这个问题不应是理论证明,而是社会实践.客观地讲,在人类发展的不同历史时期,熵与能各扮演着不同的角色.如第一次工业革命期间,能显然处于更重要的地位,因为以热机为代表的机器将人从繁重的体力劳动中解放出来;但在以信息技术和生物技术为主导的今天,熵正发挥着越来越重要的作用,因为信息的获得等于负熵的增加,生物体系的生存离不开负熵流.可以毫不夸张地说,熵与能之间的地位正在互换.

作为教师,在物理化学课程的教学,适当增加一些关于熵(或负熵)及其应用的介绍,是很有必要的.下面略举几例以抛砖引玉:

1) 从混合熵的增加解释凝固点下降.如:

对纯溶剂,有

$$T_f^* = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{\Delta S} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{S_l - S_s};$$

对稀溶液(固相为纯溶剂),有

$$T_f = \frac{\Delta_{\text{fus}} H}{S_{sl} - S_s},$$

由于 $S_{sl} > S_l$, 则当 $\Delta_{\text{fus}} H, S_l$ 不变, 有 $T_f^* > T_f$ (凝固点下降).

2) 从反应熵大小判断反应趋势. 如



$$\Delta_r H_m^\ominus = -174 \text{ kJ/mol};$$



$$\Delta_r H_m^\ominus = -180 \text{ kJ/mol}.$$

因为 2 个反应的焓变相差不大,但反应熵变差别很大,因此,反应趋势应由熵变所决定,即第 2 个反应的趋势比第 1 个反应的趋势大.

3) 利用反应熵大小解释反应速率差别. 如

对某些蛋白质的热变性反应,虽然其活化焓差别很大,但由于活化熵差别更大,因此,反应速率主要取决于活化熵

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{[\Delta_r S_m^\ominus(2) - \Delta_r S_m^\ominus(1)]}{R}} \cdot e^{\frac{[\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)]}{RT}}.$$

设 $\Delta_r H_m^\ominus(1) > \Delta_r H_m^\ominus(2)$, $\Delta_r S_m^\ominus(2) > \Delta_r S_m^\ominus(1)$; 但若

$$(\Delta_r S_m^\ominus(2) - \Delta_r S_m^\ominus(1)) > \left[\frac{\Delta_r H_m^\ominus(1) - \Delta_r H_m^\ominus(2)}{T} \right],$$

则有

$$\frac{k_2}{k_1} > 1.$$

4) 熵与社会

实践证明,随着熵内涵的不断深入,熵已渗透到人类社会活动的各个领域.如环境污染、水土流失、温室效应都与熵增加有关.甚至如腐败现象、房产泡沫、金融危机也可归结于熵灾所导致.可见,在物理化学的教学,适当地联系一些社会实践和社会现象,让学生更感性地理熵,具有十分现实的意义,毕竟我们生活在现代而不是过去.

参考文献:

- [1] 冯端,冯少彤. 溯源探幽——熵的世界[M]. 北京:科学出版社,2005.
- [2] 赵凯华,罗蔚茵. 热学[M]. 北京:高等教育出版社,1998.